



REC'D 17 DEC 1999

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

EP99/9147

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 NOV. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUETE

EN DÉLIVRANCE D'UN TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE *

1

a	<input checked="" type="checkbox"/>	BREVET D'INVENTION
b	<input type="checkbox"/>	CERTIFICAT D'UTILITÉ
c	<input type="checkbox"/>	DEMANDE DIVISIONNAIRE
d	<input type="checkbox"/>	TRANSFORMATION D'UNE DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Pour c et d, précisez : Nature, N° et date de la demande initiale

2 OPTIONS OBLIGATOIRES au moment du dépôt (sauf pour le certificat d'utilité)

LE DEMANDEUR REQUIERT
L'ÉTABLISSEMENT DIFFÉRE
OU RAPPORT DE RECHERCHE :

☐ OUI
☒ NON

SI L'OPTION CHOISIE EST NON ET
SI LE DEMANDEUR EST UNE
PERSONNE PHYSIQUE IL
REQUIERT LE PAIEMENT
ÉCHELONNÉ DE LA REDEVANCE
DE RAPPORT DE RECHERCHE

☐ OUI
☒ NON

NATURE

NUMÉRO

DATE DE LA DEMANDE INITIALE

3 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

SOLVAY (Société Anonyme)
Direction Régionale pour la France
5, Rue François 1er,
F-75383 PARIS CEDEX 08 (FRANCE)

DATE DE REMISE DES PIÈCES

25.11.98

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9814934

DATE DE DÉPÔT

25 NOV. 1998

CODE POSTAL DU LIEU DE DÉPÔT

99

4 NUMÉRO DU POUVOIR PERMANENT

5 RÉFÉRENCE DU CORRESPONDANT

Cas S 98/35

6 TÉLÉPHONE DU CORRESPONDANT

7 TITRE DE L'INVENTION

Monomères trifluorovinyls fonctionnels et leur copolymérisation avec des oléfines fluorées

8 DEMANDEUR(S) : Nom et Prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination et forme juridique

SOLVAY (Société Anonyme)

N° SIREN.

9 ADRESSE(S) COMPLÈTE(S)

Rue du Prince Albert, 33
B-1050 BRUXELLES (BELGIQUE)

PAYS

BELGIQUE

10 NATIONALITÉ(S)

Belge

11 INVENTEUR(S)

LE DEMANDEUR EST L'UNIQUE
INVENTEUR :

☐ OUI

Si la réponse est non voir notice explicative

☒ NON

12

SI LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE
PHYSIQUE NON IMPOSABLE, IL
REQUIERT* OU A REQUIS LA RÉDUCTION
DES REDEVANCES*

☐ OUI

☒ NON

☒ DE DÉPÔT

REDEVANCES VERSÉES

☒ DE RAPPORT DE RECHERCHE

☐ DE REVENDEMENT DE PRIORITÉ

☐ DE REVENDEMENT (à partir de la 11e)

13 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE

PAYS D'ORIGINE

DATE DE DÉPÔT

NUMÉRO

14

DIVISIONS

ANTÉRIEURES A LA
PRÉSENTE DEMANDE

N°

N°

N°

N°

15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE NOM ET QUALITÉ DU SIGNATAIRE-N° D'INSCRIPTION

SOLVAY (Société Anonyme)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ A LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI

[Signature]

[Signature]

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg.

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98/4 931

TITRE DE L'INVENTION :

Monomères trifluorovinyls fonctionnels et leur copolymérisation avec des oléfines fluorées

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

SOLVAY (Société Anonyme)
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 BRUXELLES (Belgique)

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1. PETROVA, Petya
Quartier Dame Grouev,
Bat. 8, Appart. 22
SLIVEN
BULGARIE
2. AMEDURI, Bruno
Rue de la Treille Muscate, 28
F-34090 MONTPELLIER
FRANCE
3. KOSTOV, Georges
Komplex Slaveykore,
Bat. 38, Appart. 11
8010 BOURGAS
BULGARIE
4. BOUTEVIN, Bernard
Rue Anselme Mathieu, 1
F-34090 MONTPELLIER
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

LE 23 NOVEMBRE 1998

Authe

Monomères trifluorovinyls fonctionnels et leur copolymérisation avec des oléfines fluorées

La présente invention concerne des monomères fluorés. Elle concerne également des procédés de copolymérisation de monomères fluorés avec des oléfines fluorées, les copolymères résultants et l'utilisation de ces monomères pour former en particulier des élastomères fluorés. En outre, la présente invention concerne un procédé de réticulation de ces copolymères.

Dans la littérature, un grand nombre de monomères fluorés ont déjà été décrits.

La synthèse d'oléfines fluorées répondant à la formule générale $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (avec $m = 0$ à 10 et $n = 1$ à 4) est décrite dans la demande de brevet EP 0 138 091. L'utilisation d'oléfines fluorées comme comonomères du fluorure de vinylidène est également envisagée.

La demande de brevet EP 0 135 917 divulgue des copolymères fluorés formés par copolymérisation du fluorure de vinylidène avec des oléfines fluorées de formule générale $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{X}$ (avec $\text{X} = \text{OH}$, COOH ou un groupe époxyde, $m = 0$ à 10 et $n = 1$ à 4). La copolymérisation de certains de ces composés avec le fluorure de vinylidène y est décrite.

Le brevet US 3,483,263 décrit la synthèse d'alcools halogénés insaturés répondant à la formule $\text{CX}_1\text{X}_2=\text{CX}_3\text{-A-OH}$ dans laquelle X_1 à X_3 représentent des atomes d'halogène et A représente un groupement alkylène comportant au moins deux atomes de carbone.

T. Nguyen et coll. dans J. Org. Chem. 54(23), 5640 - 5642, 1989 décrivent la synthèse d'un composé répondant à la formule $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OH}$ par addition de méthyllithium au 2,2,3,3-tétrafluoropropanol.

Le document SU 375298 décrit l'utilisation de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OH}$ pour la préparation de O-(2,3,3-trifluoroalkyl)phosphonates.

Le document WO 86/07590 traite de pesticides répondant à la formule générale $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CH}_2)_n\text{-X-R}$ dans laquelle X peut être O, N, S ou CH_2 , n peut avoir les valeurs de 1 à 4, la valeur de R dépendant de la signification de X.

L'utilisation de composés de formule $\text{CF}_2=\text{CF-CH}_2\text{Q}$ comme pesticides est révélée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 5,514,717.

W. R. Dolbier et coll. dans J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 219 - 232, 1998 analysent les réactivités de cyclisation de radicaux hex-5-ényles et décrivent entre autres la synthèse du composé 4,5,5-trifluoropent-4-énol.

5 T. Dubuffet et coll. dans J. Organomet. Chem., 341, 11 - 18, 1998 révèlent un procédé d'ouverture d'oxétannes sous l'action d'organolithiens fluorés. L'essai 13 donne accès au composé 4,5,5-trifluoropent-4-énol.

Un objectif de la présente invention consiste en la mise à disposition de nouveaux monomères fluorés.

Cet objectif est atteint par des composés répondant à la formule I



dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

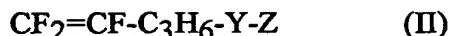
W représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_2$



dans lequel

- 15 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué
- R_5 et R_6 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué, sous réserve que lorsque R_5 représente un atome d'hydrogène, R_6 est différent d'un
- 20 groupe phényle lorsque m vaut 1
- R_7 et R_8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué, sous réserve que R_7 et R_8 ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ou un groupe éthyle lorsque m vaut 1
- 25 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
- Z représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,
- sous réserve que lorsque W représente $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, m vaut 1, lorsque Y représente un atome d'oxygène, Z n'est pas un atome d'hydrogène, et lorsque
- 30 Y représente S, m vaut 3.

Plus particulièrement, la présente invention propose des composés répondant à la formule II

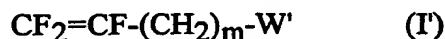


dans laquelle Y et Z sont tels que définis ci-dessus.

Un autre composé conforme à la présente invention répond à la formule



- 5 Un autre objectif de la présente invention est un procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'



dans laquelle

- 10 m vaut 1, 2 ou 3,
W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',

dans lequel

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

- 15 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,
avec un composé répondant à la formule III



- 20 dans laquelle

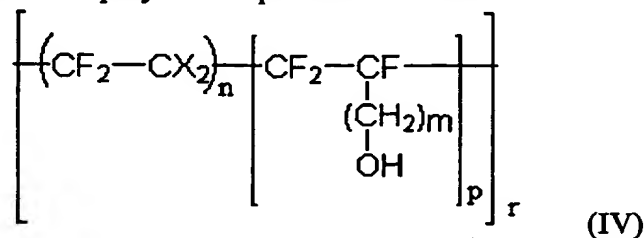
X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor sous réserve que lorsque m vaut 1 et X représente un atome d'hydrogène, W' ne représente pas un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$,

de façon à obtenir un copolymère fluoré.

- 25 Une forme de réalisation de la présente invention est un procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I' dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un atome d'hydrogène
 avec un composé répondant à la formule III
 dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome
 5 de fluor
 de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule IV



n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

Un aspect supplémentaire de la présente invention est un procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'
 10 dans laquelle

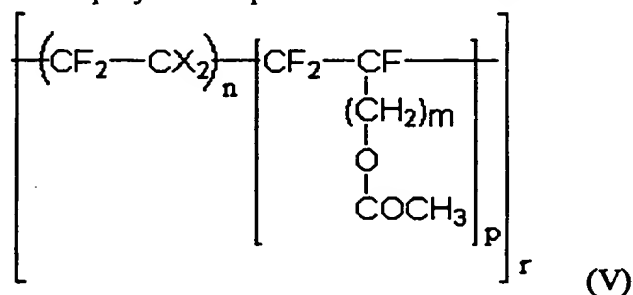
m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un groupe COCH₃

avec un composé répondant à la formule III

15 dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule V



n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

La présente invention envisage également un procédé de copolymérisation
 20 comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'
 dans laquelle

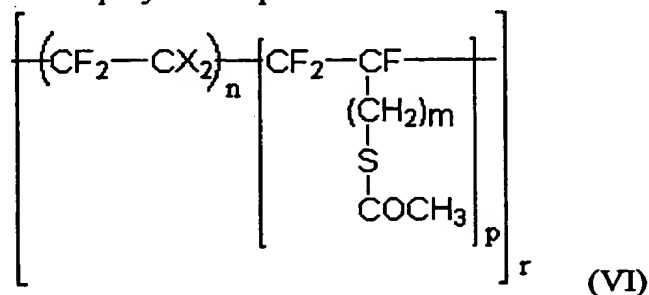
m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente Y-Z' et Y représente un atome de soufre et Z' représente un groupe COCH₃

avec un composé répondant à la formule III

dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule VI



5 n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, on propose un procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'



10 dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',

dans lequel

15 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et

Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,

20 avec un composé répondant à la formule III



dans laquelle

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

et avec un composé oléfinique
de façon à obtenir un copolymère.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de
copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'
dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

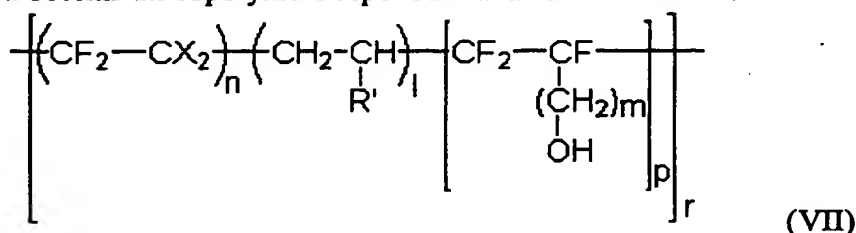
W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un
atome d'hydrogène

avec un composé répondant à la formule III

dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome
de fluor

et avec un composé oléfinique de formule $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ avec R' représentant un
atome d'hydrogène ou un groupe alkyle $\text{C}_1\text{-C}_4$

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule VII

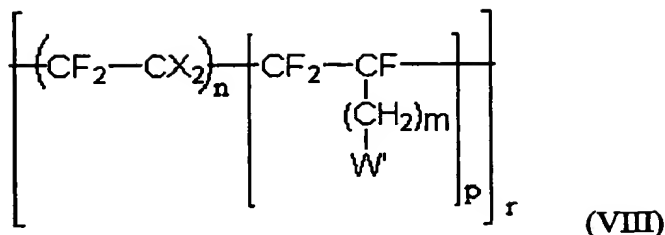


l, n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels. Des
exemples de groupes alkyles $\text{C}_1\text{-C}_4$ sont l'éthylène, le propylène et le butylène.

Les polymères fluorés jouissent de propriétés remarquables, telles que leur
hydro- et oléophobie, leur stabilité thermique, leur inertie chimique aux acides,
aux bases, aux solvants et aux hydrocarbures, leur résistance au vieillissement,
aux U.V., ainsi que leur faible tension superficielle. Ils trouvent des applications
très variées et souvent dans l'industrie de pointe telle que la micro-électronique,
l'industrie chimique, l'industrie automobile, pétrolière et aéronautique.

Cependant, les températures de fusion et de transition vitreuse élevées de la
plupart de ces polymères constituent une limitation pour leur mise en œuvre qui
nécessite ainsi un apport d'énergie important.

Afin de limiter cet inconvénient, on propose, selon un autre aspect de la
présente invention, des copolymères répondant à la formule générale VIII



dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,

n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels, et

5 W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,
 O
 $\text{CH}-\text{CH}_2$
 O
 $\text{P}-\text{R}_2$
 $\text{P}-\text{R}_4$

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe $\text{Y}-\text{Z}'$,
 O
 $\text{P}-\text{OR}_6$
 $\text{P}-\text{OR}_8$

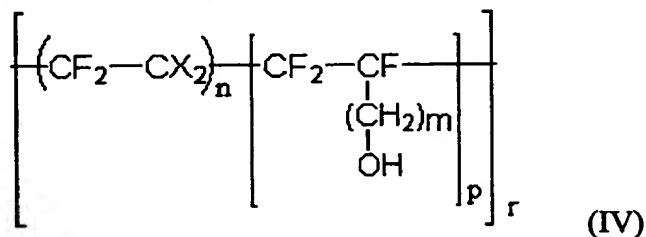
dans lequel

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ et R_8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué

10 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et

Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 .

Plus spécifiquement, la présente invention concerne des copolymères répondant à la formule IV



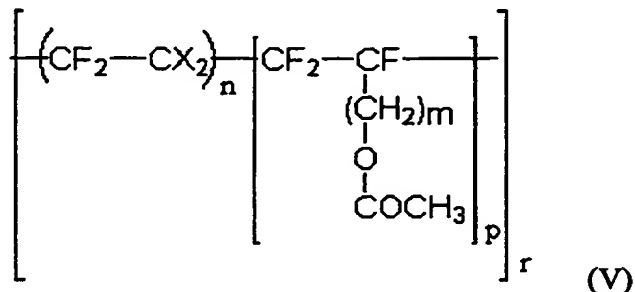
15 dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor et

n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels.

La présente invention concerne aussi des copolymères répondant à la formule V

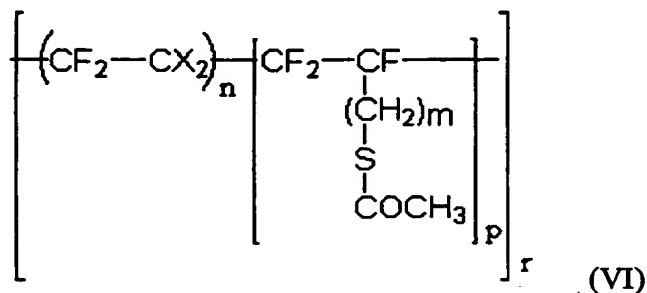


dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

- 5 X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor et n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels.

La présente invention concerne également des copolymères répondant à la formule VI

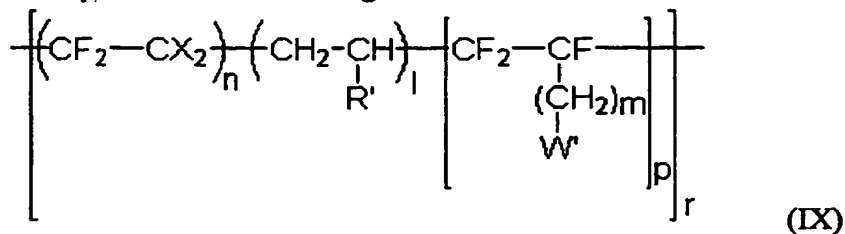


dans laquelle

- 10 m vaut 1, 2 ou 3,

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor et n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels.

D'autres copolymères proposés par la présente invention sont des copolymères répondant à la formule générale IX

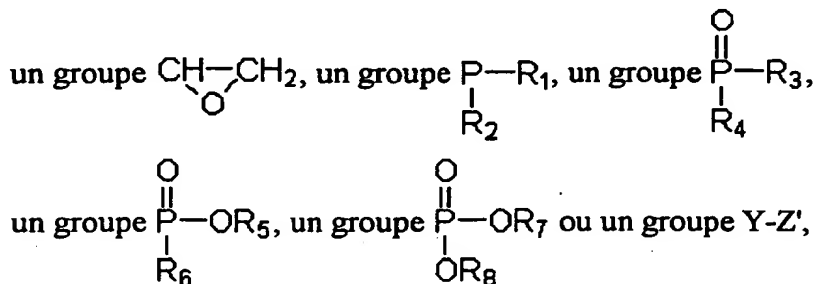


- 15 dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,

l, n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels, R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C₁-C₄ et W' représente un groupe CH(OH)CH₂OH, un groupe CH=CH₂,



dans lequel

- 5 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué
- Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
- 10 Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe CH₂CH₂OH, un groupe CH₂COOH ou un groupe COCH₃.

Plus spécifiquement, la présente invention propose des copolymères répondant à la formule IX,

dans laquelle

- m vaut 1, 2 ou 3
- 15 X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un atome d'hydrogène

l, n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels et R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C₁-C₄.

- 20 Ces copolymères comprennent des monomères présentant la structure CF₂=CF-R''-W', R'' désignant un bras espaceur de longueur variable visant à introduire des volumes libres et à faire chuter ainsi les températures de fusion et de transition vitreuse.

- 25 Afin d'améliorer encore les propriétés (particulièrement mécaniques) de ces (co)polymères fluorés, leur réticulation est souvent souhaitée, mais celle-ci nécessitait jusqu'ici l'utilisation d'agents nucléophiles (comme les diamines ou les bisphénols) ou de systèmes radicalaires (radicaux triallylcyanurates) ou le bombardement électronique. Aussi, dans le but d'éviter cette étape supplémentaire constituant une procédure assez complexe, la présente invention

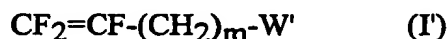
propose d'incorporer des sites de réticulation (groupe fonctionnel W' dans les monomères fluorés ci-dessus) directement dans les (co)polymères.

Un objectif supplémentaire de la présente invention est un procédé de réticulation comprenant les étapes de

- 5 a) déprotection éventuelle des groupes fonctionnels de copolymères obtenus ci-dessus,
- b) réaction des copolymères résultants avec un diène non-conjugué en C₅-C₈, de façon à obtenir des copolymères réticulés.

Des exemples de diènes non-conjugués sont le 1,4-pentadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,7-octadiène et le 1,9-décadiène. L'utilisation du 1,5-hexadiène à titre de diène non-conjugué est particulièrement préférée.

Finalement, on propose également l'utilisation de composés répondant à la formule I'



15 dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente un groupe CH(OH)CH₂OH, un groupe CH=CH₂,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',

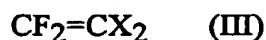
dans lequel

20 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et

Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe CH₂CH₂OH, un groupe CH₂COOH ou un groupe COCH₃,

25 avec un composé répondant à la formule III



dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, de préférence un atome d'hydrogène et éventuellement avec un composé oléfinique,

pour former des élastomères fluorés. Des exemples de composés oléfiniques sont l'éthylène, le propylène et le butylène. Le composé oléfinique est de préférence le propylène.

5 L'invention est décrite plus en détail, à titre non limitatif, dans les exemples suivants.

Exemple 1

Préparation de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

a) Addition radicalaire d'iododichlorotrifluoroéthane sur l'acétate d'allyle
10 Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, un mélange constitué de 292,2 g (1,050 moles) d'iododichlorotrifluoroéthane et de 106,5 g (1,065 moles) d'acétate d'allyle a été chauffé sous agitation jusqu'à 55 °C. A cette température, on a ajouté 1,4 g (3,5 mmoles) de cyclohexylperoxycarbonate t-butylique, et après 30 minutes, l'addition d'une quantité équivalente d'amorceur provoque une
15 augmentation de la température du milieu réactionnel jusqu'à 70 °C. Après 30 minutes, 1,4 g supplémentaires d'amorceur ont été injectés au mélange et ont provoqué une forte réaction exothermique jusqu'à 175 °C (en 10 secondes) qui a rendu incolore le produit brut, suivi par un mélange brun foncé. Après évaporation de l'iododichlorotrifluoroéthane et de l'acétate
20 d'allyle qui n'ont pas réagi, le mélange de produit a été distillé. Point d'ébullition = 101 - 105 °C/0,2 mm Hg (val. litt. : 113 °C/2 mm Hg ou 107 - 110 °C/0,5 mm Hg), on a obtenu 236,8 g (0,63 mole) d'un liquide foncé (rendement = 60 %).

b) Epoxydation
25 Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, on a introduit 9,0 g (0,16 mole) d'hydroxyde de potassium dans 40 g d'hexane. On a ajouté goutte à goutte 30,5 g (0,08 mole) du produit résultant de l'étape précédente au mélange à température ambiante. Après achèvement de l'addition, le milieu a été chauffé jusqu'à
30 70 °C sous agitation. Après refroidissement, le précipité de KI a été enlevé par filtration et le produit brut a été distillé. On a obtenu 11,95 g (0,057 mole) d'un liquide brun clair, point d'ébullition = 53 - 55 °C/23 mm Hg. (Rendement = 72 %).

Le 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoro-1,2-époxyptentane a été produit à raison de
35 95,1 %, tandis que le 5,5-dichloro-4,4,5-trifluoro-1,2-époxyptentane a été obtenu à raison de 4,9 %.

c) Synthèse de 1,2-diol halogéné par ouverture du cycle époxyde

Dans un ballon à fond rond à col unique, équipé d'un réfrigérant, on a agité un mélange constitué de 5,0 g (23,8 mmoles) de 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoro-1,2-époxy-pentane, de 11 ml d'eau déminéralisée, de 11 ml de dioxane et de 4 gouttes d'acide sulfurique 12 N. Le milieu a été chauffé à reflux pendant 12 heures. Après la réaction, le dioxane a été distillé et le 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoro-1,2-dihydroxypentane a été extrait à l'éther diéthylique, séché sur du sulfate de sodium et distillé. Point d'ébullition = 28 - 30 °C/26 mm Hg. On a obtenu 4,01 g (17,7 mmoles) d'un liquide incolore. Rendement = 75 % en 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoro-1,2-dihydroxypentane.

d) Déchloration du 1,2-diol

Dans un ballon à fond rond à deux cols purgé avec de l'argon et équipé d'un réfrigérant, on a agité un mélange de 2,37 g (0,036 mole) de zinc activé dans 25 ml de DMF sec. La température du milieu a été augmentée à 70 °C et on a ajouté goutte à goutte 3,75 g (16,5 mmoles) de 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoro-1,2-dihydroxypentane obtenu ci-dessus. Après 16 heures de réaction, le produit brut a été refroidi à température ambiante et le zinc qui n'a pas réagi a été éliminé par filtration. Le filtrat a été traité avec du HCl à 10 % et le produit a été extrait au 1,2,2-trifluorotrichloroéthane. Après distillation du solvant le $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ a été rectifié sous forme d'un liquide incolore (0,88 g, 5,6 mmoles, rendement = 34 %), point d'ébullition = 106 - 110 °C.

Exemple 2

Préparation de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$

a) Amorçage photochimique (excès de diène)

Un tube de Carius contenant 0,055 g (0,3 mmole) de benzophénone, 1,84 g (20 mmoles) d'acide thioglycolique, 5,00 g (41 mmoles) de 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiène et 9,0 g d'acétonitrile a été refroidi dans un mélange d'acétone/azote liquide et dégazé sous vide avec 5 cycles de gel/dégel de façon à éliminer l'oxygène. Ensuite, il a été scellé et irradié par une lampe U.V. pendant 16 heures. Après la réaction, le tube a été congelé dans l'azote liquide, ouvert et le solvant et les fractions volatiles ont été évaporés sous vide (0,01 mm Hg). L'acide 1,1,2-trifluoro-6-thia-octén-8-oïque a été distillé en premier pour donner 1,9 g d'un liquide jaune pâle. Point d'ébullition = 87 - 90 °C/0,15 mm Hg (rendement = 44 %).

b) Amorçage photochimique (excès triple d'acide thioglycolique)

Un essai similaire à celui indiqué ci-dessus a été réalisé en présence de 0,083 g (0,46 mmole) de benzophénone, 8,42 g (91,5 mmole) d'acide thioglycolique, 3,72 g (30,5 mmole) de 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiène et 10,0 g d'acétonitrile. Après le même traitement et après la distillation de l'acide thioglycolique en excès, on a obtenu 5,29 g d'une cire jaune (rendement = 81 %), l'acide 3,3,4-trifluoro-2,8-dithia-nonane-1,9-dioïque.

c) Amorçage radicalaire en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN)

Dans un tube de Carius scellé, on a chauffé à 80 °C pendant 7 heures un mélange agité constitué de 0,049 g (0,3 mmole) d'AIBN, de 1,5 g (16,3 mmole) d'acide thioglycolique, de 1,99 g (16,3 mmole) de 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiène et de 10 g d'acétonitrile. Après la réaction et l'ouverture du tube, le solvant et les matériaux de départ qui n'ont pas réagi ont été évaporés. Le résidu brun a été élué par chromatographie flash sur un lit de silice avec de l'éther diéthylique de façon à donner une huile orange. Le rendement global était de 46 %. Conformément à l'intégration des signaux caractéristiques des spectres RMN ^1H et ^{19}F , le rendement en acide 1,1,2-trifluoro-6-thia-octén-8-oïque, en acide 3,3,4-trifluoro-2,8-dithia-nonane-1,9-dioïque et en acide 4,5,5-trifluoro-6-thia-octan-8-oïque était de 26, 37 et 37 %, respectivement.

Une expérience similaire, initiée par du cyclohexylperoxycarbonate t-butylique à 60 °C pendant 5 heures, a donné 68 % d'acide 1,1,2-trifluoro-6-thia-octén-8-oïque, 7 % d'acide 3,3,4-trifluoro-2,8-dithia-nonane-1,9-dioïque et 25 % d'acide 4,5,5-trifluoro-6-thia-octan-8-oïque avec un rendement global de 67 %.

d) Amorçage radicalaire en présence de peroxyde di-t-butylique

Dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus, on a fait réagir 5,00 g (0,04 mole) de 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiène, 3,80 g (0,04 mole) d'acide thioglycolique, 0,117 g (0,8 mmole) de peroxyde di-t-butylique et 10 ml d'acétonitrile. Après agitation à 140 °C pendant 6 h et après ouverture du tube, le solvant a été évaporé et le résidu a été séché à 55 °C sous 0,1 mm Hg jusqu'à poids constant. On a obtenu un liquide brun visqueux (4,3 g), insoluble dans le chloroforme, l'acétone, le DMF, le diméthylacétamide, le THF et le 1,2,2-trifluorotrichloroéthane. Le rendement était de 49 % massique.

Exemple 3

Préparation de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

La réaction a été réalisée dans un tube de Carius contenant un mélange agité constitué de 0,19 g (1,0 mmole) de benzophénone, de 2,70 g (34 mmoles) de 2-mercaptoéthanol, de 5,01 g (41 mmoles) de 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiène et de 9,5 g d'acétonitrile. Après 6 cycles de gel/dégel, le tube a été exposé à de la lumière U.V. à température ambiante (environ 25 °C) pendant 14 heures. Après un traitement similaire, le produit brut a été purifié et le $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a été distillé. On a obtenu 2,03 g d'un liquide incolore (rendement = 29 %) ; point d'ébullition 65 - 66 °C/1 mm Hg, le 1,1,2-trifluoro-6-thia-octanol.

Exemple 4

Préparation de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OH}$

Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un entonnoir séparateur, séché sous vide et purgé à l'argon de façon à éliminer l'humidité, on a mis 12,4 g (94 mmoles) de 2,2,3,3-tétrafluoropropanol, 62,5 ml (367 mmoles) d'éther dibutylique anhydre et 9,5 g (94 mmoles) de diisopropylamine. Le mélange a été refroidi à environ 0 °C. Ensuite, 100 ml (200 mmoles) d'une solution de butyllithium 2 M dans le pentane ont été ajoutés goutte à goutte pendant 30 minutes de façon à empêcher que la température ne dépasse 5 °C. Après agitation pendant 1 heure, le milieu a été refroidi jusqu'à - 50 °C dans un bain d'acétone/azote liquide. L'excès de butyllithium a été décomposé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentré (9,4 ml dans 30 ml d'eau) et le mélange a été réchauffé jusqu'à la température ambiante. La phase organique a été séparée par des rinçages successifs avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et avec de l'eau, puis séchée sur du MgSO_4 anhydre. Ensuite, les produits ont été rectifiés sous pression atmosphérique de façon à séparer le pentane (point d'ébullition 35 °C), 32 mmoles d'alcool 2,3,3-trifluoroallylique (point d'ébullition 98 °C) et l'éther dibutylique (134 °C). Même après une deuxième rectification, l'éther dibutylique était toujours présent dans la fraction d'alcool fluoré et le rendement obtenu par RMN ^1H et ^{19}F était de 34 %.

Exemple 5

Préparation de $\text{CF}_2=\text{CFC}_3\text{H}_6\text{OH}$

a) Addition radicalaire de 1-iodo-1,2-dichlorotrifluoroéthane à l'alcool allylique

5 1) Réaction sous pression atmosphérique

Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a agité un mélange constitué de 171,1 g (0,617 mole) de $\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl})\text{I}$ et de 98,3 g (1,69 moles) d'alcool allylique. Le mélange a été chauffé jusqu'à 80 °C et on y a ajouté 2,30 g (0,014 mole) d'AIBN toutes les heures. La réaction a été suivie par chromatographie en phase gazeuse (CG) jusqu'à la consommation quasi complète du réactif iodé. Ensuite, le 2-iodo-4,5,5-trifluoro-4,5-dichloropentanol a été distillé. On a obtenu 167,5 g (0,497 mole) d'un liquide jaune orange. Rendement = 81 %.

15 Point d'ébullition = 64 - 66 °C/0,2 mm Hg. 2-iodo-4,5,5-trifluoro-4,5-dichloropentanol.

2) Réaction réalisée dans un tube de Carius

Un tube de Carius saturé en azote a été rempli avec 40,0 g (0,14 mole) de $\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl})\text{I}$, avec 17,1 g (0,28 mole) d'alcool allylique et avec 0,92 g (0,014 mole) de cuivre en poudre. Le tube a été dégazé par 5 cycles de gel/dégel et ensuite scellé. Il a été introduit dans un four à agitation et chauffé à 120 °C pendant 7 h. Après la réaction et le refroidissement à température ambiante, le tube a été congelé dans l'azote liquide et ensuite ouvert. Une fois qu'il avait atteint la température ambiante, le produit brut a été dilué dans l'éther diéthylique et le cuivre a été enlevé par filtration. Après un traitement acide, la neutralisation et l'évaporation du solvant, le produit brut a été analysé par CG. Le rendement a été estimé à 62 %, 2-iodo-4,5,5-trifluoro-4,5-dichloropentanol.

b) Réduction du 2-iodo-4,5,5-trifluoro-4,5-dichloropentanol

30 On a ajouté goutte à goutte 80,0 g (0,27 mole) d'hydrure de tributylétain sous agitation à 88,9 g (0,26 mole) de 2-iodo-4,5,5-trifluoro-4,5-dichloropentanol placé dans une ampoule refroidie dans un bain de glace, saturée à l'argon et équipée d'un septum. L'addition a pris 30 minutes, le bain de glace ayant été réduit progressivement. Puis, le mélange a été agité pendant 3 heures supplémentaires à température ambiante. Ensuite, le dérivé réduit, le 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoropentanol, a été distillé sous

35

pression réduite. On a obtenu 47,2 g (0,225 mole) d'un liquide jaune clair (rendement = 86,5 %). Point d'ébullition = 80 - 82 °C/23 mm Hg.

c) Déchloration du 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoropentanol

5 Dans un ballon à fond rond à trois cols, rincé par un flux d'argon et équipé d'un réfrigérant, on a introduit 100 ml de DMF sec par un septum. Sous agitation vigoureuse, on a introduit 46,8 g (0,72 mole) de zinc activé par 5 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'anhydride acétique dans le ballon et la suspension a été chauffée jusqu'à 90 °C. Ensuite, on a ajouté goutte à goutte 10 50,0 g (0,237 mole) de 4,5-dichloro-4,5,5-trifluoropentanol et la température a été maintenue à 90 °C pendant 4 heures après l'achèvement de l'addition. La réaction a été suivie par CG, les temps de rétention respectifs pour les alcools trifluorovinylés et chlorés étant de 2,75 et de 5,04 minutes, respectivement. Après refroidissement, l'excès de zinc a été éliminé par 15 filtration et le produit brut a été traité avec du HCl à 10 % et la fraction fluorée a été extraite à l'éther diéthylique. Après distillation de ce solvant, on a rectifié le 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol. On a obtenu 23,3 g (0,166 mole) d'un liquide incolore. Point d'ébullition = 53 - 55 °C/24 mm Hg (val. litt. : 95 °C/155 mm Hg). Rendement = 70 %.

Exemple 6

20 Préparation de CF₂=CFCH₂CH₂CH₂OCOCH₃

Dans un ballon à fond rond à deux cols équipé d'un réfrigérant (lié à un piège contenant du carbonate de potassium), contenant 50,1 g (0,36 mole) de 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol, refroidi dans un bain de glace, on a ajouté goutte à goutte 31,7 g (0,41 mole) de chlorure d'acétyle. La réactivité des deux réactifs a 25 été contrôlée par un barbotage de HCl par le piège. Après l'achèvement de l'addition, la réaction a été agitée à température ambiante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de HCl (environ 4 heures). Après distillation, on a obtenu 59,3 g (0,326 mole) d'acétate de 4,5,5-trifluoro-4-pentényle (liquide incolore). Point d'ébullition = 56 - 58 °C/21 mm Hg. (Rendement = 91 %).

30 Exemple 7

Copolymérisation d'alcools trifluorovinylés avec le tétrafluoroéthylène (TFE)

a) Alcool 2,3,3-trifluoroallylique (FA1)

35 La copolymérisation en solution (dans 34 % en poids d'éther butylique) de TFE avec l'alcool 2,3,3-trifluoroallylique a été réalisée par un processus discontinu dans des autoclaves en acier inoxydable de 30 et de 50 cm³

équipés d'un agitateur magnétique, d'une soupape de sécurité, d'un manomètre précis ($\pm 0,01$ MPa) et d'un thermomètre ($\pm 0,2$ °C).

5 Les autoclaves ont été chargés avec du monomère liquide et de l'amorceur (AIBN), ensuite refroidis à l'azote liquide et purgés plusieurs fois par mise sous vide et par purge à l'azote par une conduite inoxydable sous un vide poussé. La technique des cycles de gel/dégel a été utilisée pour éliminer l'oxygène de la phase liquide. Ensuite, la quantité souhaitée de TFE a été condensée dans l'autoclave.

10 Les réactions de polymérisation ont été effectuées à différentes températures ($60 - 75$ °C) sous la pression propre du TFE jusqu'à $10 - 12$ % de conversion des monomères.

15 Après la polymérisation, le TFE qui n'a pas réagi a été purgé et les comonomères ont d'abord été récupérés par distillation et ensuite le copolymère a été séché sous vide (10^{-2} mm Hg à $50 - 60$ °C) jusqu'à poids constant. Les rapports de réactivité r_i des comonomères ont été calculés par les méthodes de Tidwell et Mortimer et le TFE s'est avéré être plus réactif que le monomère FA1 ($r_{FA1} = 0,41$ et $r_{TFE} = 2,47$).

b) 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol (FA2)

20 La copolymérisation en masse de TFE avec le 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol a été réalisée par un processus discontinu dans des autoclaves en acier inoxydable de 30 et de 50 cm³ équipés d'un agitateur magnétique, d'une soupape de sécurité, d'un manomètre précis ($\pm 0,01$ MPa) et d'un thermomètre ($\pm 0,2$ °C).

25 Les autoclaves ont été chargés avec du monomère liquide et de l'amorceur (AIBN), ensuite refroidis à l'azote liquide et purgés plusieurs fois par mise sous vide et par purge à l'azote par une conduite inoxydable sous un vide poussé. La technique des cycles de gel/dégel a été utilisée pour éliminer l'oxygène de la phase liquide. Ensuite, la quantité souhaitée de TFE a été condensée dans l'autoclave.

30 Les réactions de polymérisation ont été effectuées à différentes températures ($60 - 75$ °C) sous la pression propre du TFE jusqu'à $10 - 12$ % de conversion des monomères.

35 Après la polymérisation, le TFE qui n'a pas réagi a été purgé et les comonomères ont d'abord été récupérés par distillation et ensuite le copolymère a été séché sous vide (10^{-2} mm Hg à $50 - 60$ °C) jusqu'à poids constant. Les rapports de réactivité r_i des comonomères ont été calculés par

les méthodes de Tidwell et Mortimer et le TFE s'est avéré être plus réactif que le monomère FA2 ($r_{FA2} = 0,45$ et $r_{TFE} = 1,57$).

Exemple 8

5 Copolymérisation (ternaire) en émulsion du 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol avec le tétrafluoroéthylène (TFE) et le propylène

On a utilisé un autoclave en acier inoxydable de 250 cm³ (Buchi, Suisse) comme récipient pour la terpolymérisation de TFE avec du propylène et du 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol dans une opération discontinue. Le réacteur a été muni d'une chemise de refroidissement/chauffage, d'un agitateur magnétique à
10 pales, d'une jauge de pression, d'une soupape de sécurité et d'une unité de mesure (contrôle de la pression, de l'agitation et de la température). Les composants ont été préparés séparément (solutions A et B). Le rapport monomère TFE/propylène a été maintenu à 80/20 % molaires (quantité totale de monomères : 17,7 g), mais le pourcentage initial de 4,5,5-trifluoropent-4-èn-1-ol a été varié
15 dans la gamme de 1,7 - 14,1 % molaires.

Les autres composants de toutes les compositions étaient les suivants : H₂O (125 g) ; t-butanola (36,8 g/l) ; Na₂HPO₄.12H₂O^b/NaOH^b = 8/0,8 g/l ; C₇F₁₅COONH₄(FC-143)^b -10,10 g/l. Le système rédox contenait (mmole/l) : peroxobenzoate t-butylque (TBPB)^a (10,30) ; FeSO₄.7H₂O^b (0,22)
20 EDTA.2Na₂H₂O^b (0,22) ; HOCH₂SO₂Na.2H₂O^b (12,70), où "a" indique les composants de la solution A et "b" ceux de la solution B.

L'autoclave a été refermé et les deux solutions ont été purgées par un flux d'azote. Ensuite, le réacteur a été chargé avec les deux solutions sous atmosphère inerte. Les quantités requises de TFE et de propylène afin de
25 maintenir leur rapport molaire initial à 80/20 et la pression initiale à 1,55 MPa pour chaque expérience ont été introduites dans le récipient en agitant à 800 - 850 t/min. La température des expériences a été maintenue par un thermostat à 25 ± 0,2 °C. A la fin de la copolymérisation, le latex a été coagulé en refroidissant le mélange de produit total avec de l'azote liquide et le copolymère
30 isolé a été séché sous vide à 60 °C jusqu'à poids constant.

Exemple 9

Copolymérisation d'acétate de 4,5,5-trifluoro-4-pentényle (FAC) avec le fluorure de vinylidène (VDF)

Les copolymérisations en masse de fluorure de vinylidène et de FAC ont
35 été effectuées dans des tubes de Carius en borosilicate épais dans un procédé discontinu (longueur : 130 mm, diamètre intérieur : 10 mm, épaisseur : 2,5 mm,

pour un volume total de 8 cm³). Après avoir introduit l'amorceur (0,05 % molaire au mélange de monomères) et le FAc, le tube a été connecté à une conduite de mise sous vide et rincé plusieurs fois par mise sous vide et par rinçage à l'hélium. Après 5 cycles de gel/dégel, le fluorure de vinylidène a été piégé sous vide dans le tube congelé à l'azote liquide, après la détente dans un récipient métallique intermédiaire à pression calibrée. La quantité requise de fluorure de vinylidène (0,50 - 1,00 g) introduite dans le tube, a été obtenue par une chute relative de la pression dans ce récipient de détente, alimenté initialement par un cylindre de 300 g de fluorure de vinylidène.

5 Le tube, sous vide et immergé dans l'azote liquide, a été scellé et placé dans la chambre d'un four à agitation à 120 °C pendant 17 heures.

Après la copolymérisation, le tube a été congelé dans l'azote liquide et ensuite ouvert et le mélange de produit total a été séché à 80 °C sous 10⁻² mm Hg jusqu'à poids constant.

15 La composition du copolymère (c'est-à-dire le contenu de fluorure de vinylidène et de FAc dans le copolymère) a été déterminée par spectroscopie RMN, à température ambiante. Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F ont été enregistrés sur des instruments Bruker AC-200 ou Bruker AC-250, en utilisant l'acétone ou le diméthylformamide deutériés, et du tétraméthylsilane (TMS) ou du CFCl₃ en tant que solvants et références internes, respectivement.

20 La copolymérisation radicalaire de fluorure de vinylidène (VDF) avec l'acétate de 4,5,5-trifluoro-4-pentényle (FAc) a été étudiée dans une large gamme de compositions de monomères initiales. Les spectroscopies RMN ¹H et ¹⁹F ont permis de déterminer les compositions de copolymères et les deux résultats obtenus étaient en bon accord. Les rapports de réactivité r_1 des comonomères ont été calculés par les méthodes de Tidwell et Mortimer et le monomère FAc s'est avéré être plus réactif que le fluorure de vinylidène ($r_{VDF} = 0,17$ et $r_{FAc} = 3,22$). Ces valeurs montrent qu'une copolymérisation statistique s'est produite. En tenant compte des valeurs Q et e du VDF, les paramètres Q et e de FAc ont été calculés : $e_{FAc} = 1,14 - 1,23$ (à partir de $e_{VDF} = 0,40 - 0,50$) et $Q_{FAc} = 0,04 - 0,06$ (contre $Q_{VDF} = 0,008 - 0,015$).

Exemple 10

Copolymérisation d'acétate de 1-thio-4,5,5-trifluoro-4-pentényle (FSAc) avec le fluorure de vinylidène (VDF)

35 Un autoclave en Hastelloy de 200 ml, équipé d'une vanne, d'un manomètre, d'un disque de sécurité et muni d'un agitateur magnétique a été chargé avec

- 0,2507 g (1,72 mmoles) de peroxyde t-butylique, avec 4,01 g (0,0202 mole) de FSAC et avec 70 g d'acétonitrile. Après la fermeture, l'autoclave a été placé dans un bain d'azote liquide/acétone ; ensuite il a été mis sous vide et purgé avec de l'azote gazeux de façon à éliminer l'oxygène. Puis, 20,25 g (0,316 mole) de fluorure de vinylidène ont été introduits. Après réchauffement à température ambiante, l'autoclave a été introduit dans un bain d'huile avec le cycle de chauffage suivant : 5 h à 120 °C, 2 h à 130 °C et ensuite 6 h à 140 °C. Après la réaction, le récipient a été placé dans un bain de glace et le fluorure de vinylidène qui n'a pas réagi a été libéré.
- 10 Une partie de l'acétone du mélange réactionnel a été évaporée et le copolymère fluorure de vinylidène/FSAC a été précipité dans un excès triple d'heptane. Le polymère solide a été séché à 60 - 70 °C sous vide jusqu'à poids constant.

On a obtenu 4,36 g (rendement d'environ 18 %) d'un solide blanc.

- 15 Cette poudre était soluble dans l'acétone, l'acétonitrile, le DMF et le THF à température ambiante, mais elle était insoluble dans le cyclohexane, l'hexane, l'heptane, le toluène, ceci même en chauffant légèrement (40 °C).

Exemple 11

- 20 Réticulation de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) portant des fonctions mercapto latérales

a) Hydrolyse du copolymère VDF/FSAC

- Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un réfrigérant et d'une entrée pour un flux d'azote, on a introduit 10 ml de méthanol et 10 ml d'acétone. Après dégazage et après barbotage d'azote par ce mélange, on a ajouté 0,18 g (2,77 mmoles) de cyanure de potassium et 3,2 g (environ 1,28 mmoles) de copolymère VDF/FSAC.

Le mélange a été agité à température ambiante pendant 15 h. Après la réaction, le copolymère hydrolysé a été précipité dans de l'eau. On a obtenu 1,79 g de PVDF portant des fonctions mercapto latérales.

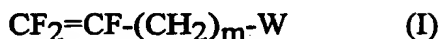
30 b) Réticulation proprement dite

- Un petit tube en borosilicate contenant 1,13 g (0,45 mmole) de PVDF portant des fonctions mercapto latérales, 1,30 g (15,8 mmoles) de 1,5-hexadiène, 0,055 g (0,31 mmole) de peroxy-pivalate t-butylique et 5,04 g d'acétonitrile ont été dégazés et purgés à l'hélium. Ensuite, après 5 cycles de gel/dégel, on l'a scellé sous vide et introduit dans un four sous agitation. Le tube a été agité pendant 5 h à 75 °C. Après la réaction, un précipité beige est

apparu au fond du tube. Après congélation dans l'azote liquide, le tube a été ouvert. Le solvant et l'excès de 1,5-hexadiène ont été évaporés et le solide brun a été séché à 70 °C sous vide pendant 3 h (1,43 g ont été obtenus). Le produit était insoluble dans les solvants polaires et non-polaires.

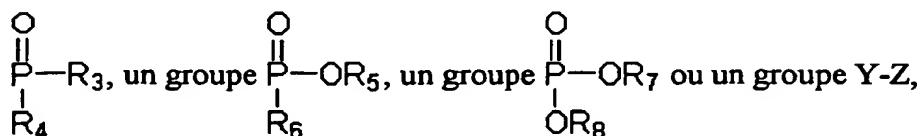
REVENDICATIONS

1 - Composé répondant à la formule I



dans laquelle

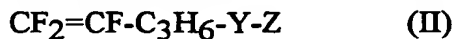
- 5 m vaut 1, 2 ou 3,
 W représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_2$



dans lequel

- 10 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ et R_4 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué
 R_5 et R_6 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué, sous réserve que lorsque R_5 représente un atome d'hydrogène, R_6 est différent d'un groupe phényle lorsque m vaut 1
 R_7 et R_8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué, sous réserve que R_7 et R_8 ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ou un groupe éthyle lorsque m vaut 1
 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
 Z représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,
 20 sous réserve que lorsque W représente $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, m vaut 1, lorsque Y représente un atome d'oxygène, Z n'est pas un atome d'hydrogène, et lorsque Y représente S, m vaut 3.

2 - Composé selon la revendication 1, répondant à la formule II

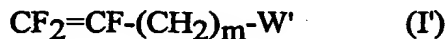


- 25 dans laquelle Y et Z sont tels que définis dans la revendication 1.

3 - Composé selon la revendication 1 répondant à la formule

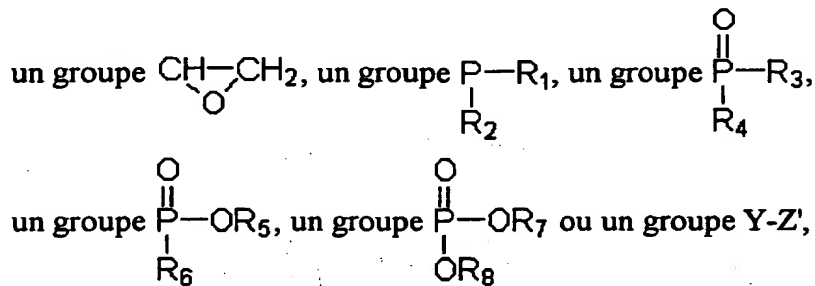


4 - Procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'



dans laquelle

- 5 m vaut 1, 2 ou 3,
W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,



dans lequel

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

- Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,

avec un composé répondant à la formule III



dans laquelle

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor sous réserve que lorsque m vaut 1 et X représente un atome d'hydrogène, W' ne représente pas un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$,

de façon à obtenir un copolymère fluoré.

5 - Procédé de copolymérisation selon la revendication 4, comprenant la
20 réaction d'un composé répondant à la formule I'

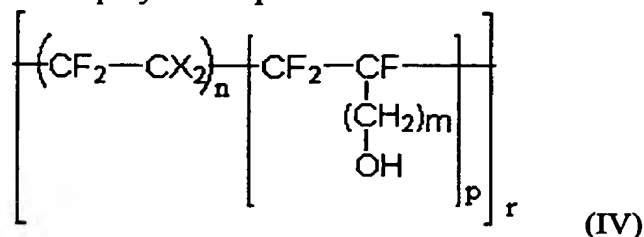
dans laquelle

- m vaut 1, 2 ou 3,
W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un atome d'hydrogène

25 avec un composé répondant à la formule III

dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule IV



n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

5 6 - Procédé de copolymérisation selon la revendication 4, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'

dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

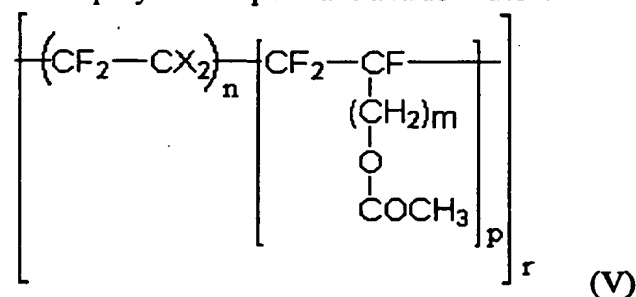
W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un

10 groupe COCH₃

avec un composé répondant à la formule III

dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule V



15 n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

7 - Procédé de copolymérisation selon la revendication 4, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'

dans laquelle

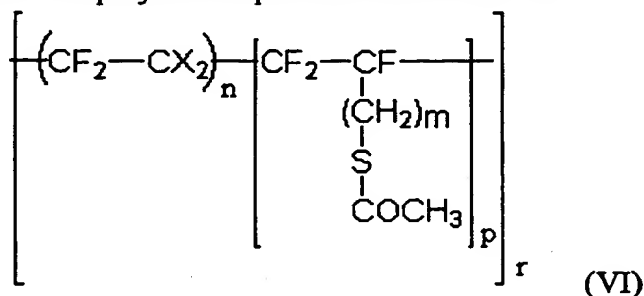
m vaut 1, 2 ou 3,

20 W' représente Y-Z' et Y représente un atome de soufre et Z' représente un groupe COCH₃

avec un composé répondant à la formule III

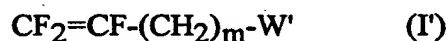
dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule VI



n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

- 5 8 - Procédé de copolymérisation comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I'



dans laquelle

- 10 m vaut 1, 2 ou 3,
W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,
O
||
R₂ R₄

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',
O O
|| ||
R₆ OR₈

dans lequel

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

- 15 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,

avec un composé répondant à la formule III



- 20 dans laquelle

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor et avec un composé oléfinique

de façon à obtenir un copolymère.

9 - Procédé de copolymérisation selon la revendication 8, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I' dans laquelle

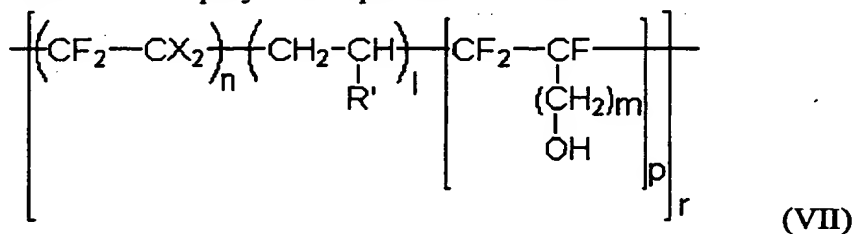
m vaut 1, 2 ou 3,

- 5 W' représente Y-Z' et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un atome d'hydrogène

avec un composé répondant à la formule III

dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor

- 10 et avec un composé oléfinique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C_1-C_4 de façon à obtenir un copolymère répondant à la formule VII



l, n, p et r représentant indépendamment des nombres entiers naturels.

10 - Utilisation des composés répondant à la formule I'

- 15 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CH}_2)_m-\text{W}' \quad (\text{I}')$

dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,

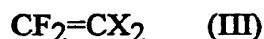
un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',

dans lequel

- 20 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ et R_8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué

Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et

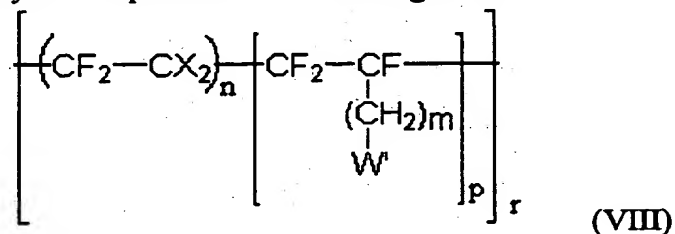
Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 ,
avec un composé répondant à la formule III



- 5 dans laquelle X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, de préférence un atome d'hydrogène
et éventuellement avec un composé oléfinique pour former des élastomères fluorés.

- 10 11 - Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le composé oléfinique est le propylène.

12 - Copolymère répondant à la formule générale VIII



dans laquelle

m vaut 1, 2 ou 3,

X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,

- 15 n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels, et

W' représente un groupe $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe $\text{CH}=\text{CH}_2$,

un groupe $\text{CH}-\text{CH}_2$, un groupe $\text{P}-\text{R}_1$, un groupe $\text{P}-\text{R}_3$,
 O
 $\text{CH}-\text{CH}_2$
 O

un groupe $\text{P}-\text{OR}_5$, un groupe $\text{P}-\text{OR}_7$ ou un groupe Y-Z',
 O
 $\text{P}-\text{OR}_5$
 R_6

dans lequel

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ ou un groupe aryle éventuellement substitué

- 20

Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et

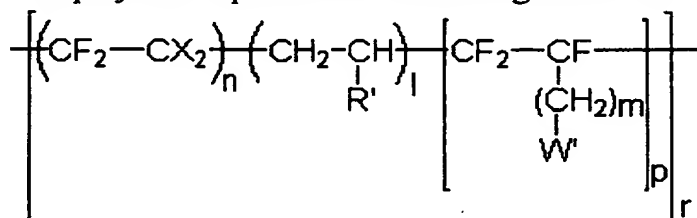
Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 .

- 13 - Copolymère selon la revendication 12, dans lequel
- m vaut 1, 2 ou 3,
- X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, et
- W' représente un groupe Y-Z',
- 5 dans lequel
- Y représente un atome d'oxygène et
- Z' représente un atome d'hydrogène.

- 14 - Copolymère selon la revendication 12, dans lequel
- m vaut 1, 2 ou 3,
- 10 X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, et
- W' représente un groupe Y-Z',
- dans lequel
- Y représente un atome d'oxygène et
- Z' représente un groupe COCH₃.

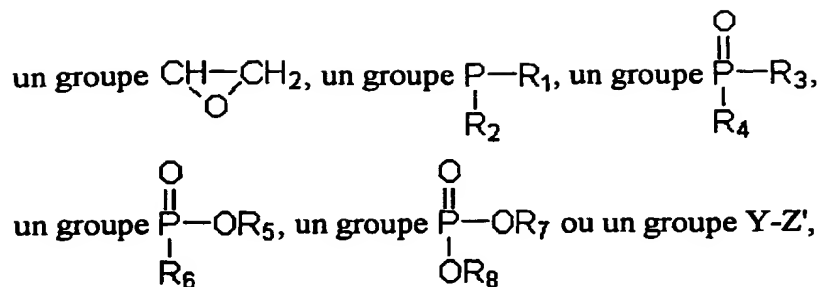
- 15 15 - Copolymère selon la revendication 12, dans lequel
- m vaut 1, 2 ou 3,
- X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor, et
- W' représente un groupe Y-Z',
- dans lequel
- 20 Y représente un atome de soufre et
- Z' représente un groupe COCH₃.

16 - Copolymère répondant à la formule générale IX



(IX)

- dans laquelle
- m vaut 1, 2 ou 3,
- 25 X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,
- l, n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels, R'
- représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C₁-C₄ et
- W' représente un groupe CH(OH)CH₂OH, un groupe CH=CH₂,



dans lequel

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 et R_8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{20} ou un groupe aryle éventuellement substitué

- 5 Y représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et
 Z' représente un atome d'hydrogène, un groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, un groupe CH_2COOH ou un groupe COCH_3 .

17 - Copolymère selon la revendication 16, dans lequel

m vaut 1, 2 ou 3

- 10 X représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,
 W' représente $\text{Y}-\text{Z}'$ et Y représente un atome d'oxygène et Z' représente un atome d'hydrogène

l, n, p et r représentent indépendamment des nombres entiers naturels et R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C_1 - C_4 .

- 15 18 - Procédé de réticulation comprenant les étapes de

- a) déprotection éventuelle des groupes fonctionnels de copolymères selon une ou plusieurs des revendications 12 à 17,
 b) réaction des copolymères résultants avec un diène non-conjugué en C_5 - C_8 , de façon à obtenir des copolymères réticulés.

- 20 19 - Procédé selon la revendication 18, dans lequel le diène non-conjugué est le 1,5-hexadiène.

THIS PAGE BLANK (USPTO)